

13 APR 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/037922 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 53/00, 33/00 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 前田 瑞穂 (MAEDA, Mizuho) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013378
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 20 日 (20.10.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-309748
2002 年 10 月 24 日 (24.10.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県 倉敷市 酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 憲司 (SUZUKI, Kenji) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 小鷹 昭広 (KOTAKA, Akihiro) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 社地 賢治 (SHACHI, Kenji) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町東和田

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 重合体組成物

(57) Abstract: A polymer composition comprising at least one addition polymer type block copolymer (a) having a weight-average molecular weight of 30000 to 200000 which is selected from among block copolymers each comprising one or more polymer block (A) composed mainly of aromatic vinyl units containing at least 1% by mass of structural units (I) derived from an alkylstyrene having at least one C₁₋₈ alkyl group bonded to the benzene ring and one or more polymer block (B) composed mainly of conjugated diene units and products of hydrogenation of the block copolymers, an acrylic resin (b), and a softener (c) in proportions (by mass) satisfying the relationships [1] and [2]: $0.05 \leq W_b/W_a \leq 2$ [1] $W_c/(W_a + W_b + W_c) \leq 0.5$ [2] [wherein W_a, W_b, and W_c are the contents (by mass) of the block copolymer (a), the acrylic resin (b), and the softener (c)]. The polymer composition is excellent in processability in molding, softness, rubber elasticity, mechanical characteristics, and transparency as well as in mar resistance and wear resistance, thus being effectively usable in a wide field by virtue of such properties.

[続葉有]

WO 2004/037922 A1



(57) 要約:

本発明は、炭素数 1～8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (I) を少なくとも 1 質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロック A を 1 個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロック B を 1 個以上有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも 1 種の、重量平均分子量が 30000～200000 の付加重合系ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) を、下記式〔1〕および〔2〕を満足する配合比 (質量比) で含有する重合体組成物である。

$$0.05 \leq Wb / Wa \leq 2 \quad [1]$$

$$Wc / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.5 \quad [2]$$

[式中、Wa、Wb および Wc は重合体組成物を構成するブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の各成分の含有量 (質量) を示す。]

本発明の重合体組成物は、成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学的特性、透明性などの諸性能に優れるのに加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れており、それらの特性を活かして広範な用途へ有効に使用することができる。

明 細 書

重合体組成物

技術分野

本発明は、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (I) を少なくとも 1 質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロック A をハードセグメントとする付加重合系ブロック共重合体である熱可塑性エラストマーおよびアクリル系樹脂を含有する重合体組成物に関する。

本発明の重合体組成物は、成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学的特性、透明性などの諸性能に優れるのに加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れており、それらの特性を活かして広範な用途へ有効に使用することができる。

背景技術

熱可塑性エラストマーは常温でゴム弾性を有し、かつ加熱により可塑化・熔融するので、成形加工が容易であり、しかもリサイクル使用が可能であることから、近年、自動車部品、家電製品部品、建材、玩具、スポーツ用品、日用品などの幅広い分野で使用されている。

熱可塑性エラストマーの中でも、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体 (SBS) やポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体 (SIS) およびそれらの水素添加物などのスチレン系熱可塑性エラストマーは、安価で、柔軟性、ゴム弾性、リサイクル性などに優れる点から広く使用されている。

スチレン系熱可塑性エラストマーについては、種々の物性の改良を目的とした検討がなされている。例えば、〈1〉柔らかい感触および優れた耐傷つき性を有する成形品を得るための、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどを含有する粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (特開 2001-158812 号公報参照)、〈2〉柔軟性、成形加工性および耐スクラッチ性に優れた組成物として、スチレン系熱可塑性エラストマー (水添ブロック共重合体) とアクリル系樹脂からなる組成物に対し、双方に相溶性を示す単位を有する共重合体を添加した熱可塑性エラストマー組成物 (特開平 5-230322 号公報参照) が提案されている。

また、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持し、かつ柔軟性、低温特性などの性質を兼ね備えた熱可塑性樹脂組成物として、〈3〉特定の分子量を有する、ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックと、イソプレンまたはイソプレンとブタジエンからなる重合体ブロックを含有するブロック共重合体の水素添加物と、特定の固有粘度を有するアクリル系樹脂を特定割合で配合したアクリル系熱可塑性樹脂組成物（特開平6-329865号公報参照）；〈4〉アクリル系樹脂に対して、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックとから構成される特定の数平均分子量を有する3元ブロック共重合体の水素添加物を特定配合比で含有する熱可塑性樹脂組成物（特開平5-295216号公報参照）が提案されている。さらに、柔軟性、耐候性に優れ、かつ外観特性の良好な組成物として、〈5〉ポリオレフィン系樹脂（i）、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックとから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水素添加物（ii）、アクリル系樹脂（iii）、炭化水素系柔軟化剤（iv）および側鎖にアクリル系単量体の重合物を有する、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水素添加物（v）を含有してなる熱可塑性樹脂組成物（特開平5-345841号公報参照）が提案されている。

上記〈1〉の組成物は、耐傷つき性について、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーには及ばないものの一応の改良がされているが、耐加水分解性や耐候性が不足していることから、成形品とした場合の性能低下、黄変などの問題を有している。上記〈2〉～〈5〉の組成物は、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持しつつ、柔軟性に富み、成形加工性、透明性などに優れた性質を有する。しかしながら、上記〈2〉の組成物に関しては、耐スクラッチ性としてカナキン3号布を摩擦布として用い500g荷重、摩擦回数100回の条件でのJIS Z 8741に準じたテスト前後の光沢残存率での評価結果が開示され、また上記〈5〉の組成物に関しては、JIS K 5400に準拠して鉛筆擦傷性の評価結果が開示されているが、耐傷つき性および耐摩耗性の評価結果としては十分に満足のいくものではない。また、上記〈3〉および〈4〉の組成物に関しては、その耐摩耗性について何ら記載されていない。これらの事情から、摩擦を高頻度で受ける部位や美観が重要視される用途などにおいて有効に使用できる熱可塑

性重合体組成物が求められていた。

しかして、本発明の目的は、良好な成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学的特性、透明性を兼ね備えており、かつポリウレタン系熱可塑性エラストマーやポリエステル系熱可塑性エラストマーに匹敵する耐傷つき性と耐摩耗性を有している重合体組成物を提供することにある。

本発明者らは、上記の目的を達成すべく検討を重ねた。その結果、炭素数 1～8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (I) を少なくとも 1 質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロック A をハードセグメントとする付加重合系ブロック共重合体、アクリル系樹脂および必要に応じて軟化剤を含有する重合体組成物の配合割合を特定の範囲にすることで、炭素数 1～8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (I) を少なくとも 1 質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロック A をハードセグメントとする付加重合系ブロック共重合体が連続相 (マトリックス) を形成し、その中にアクリル系樹脂が分散し、特定の海島形態の相構造 (モルフォロジー) になることを見出した。

そして、上記した特定の相構造を有する重合体組成物およびかかる重合体組成物を成形体としたときの物性について検討した結果、該重合体組成物は成形加工性に優れ、また、柔軟性、ゴム弾性、力学的特性、透明性などの諸特性に優れるのに加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れており、しかもそれらの諸特性をバランスよく兼ね備えていること、それによって種々の用途に有効に使用し得ることを見出して本発明を完成した。

発明の開示

すなわち、本発明は、炭素数 1～8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (I) (以下、構造単位 (I) と略称する) を少なくとも 1 質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロック A を 1 個以上と、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック B を 1 個以上有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも 1 種の、重量平均分子量が 30000～200000 の付加重合系ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および (c) 軟化剤を、下記式〔1〕および〔2〕を満足する配合比 (質量比) で含有する重合体組成

物である。

$$0.05 \leq Wb/Wa \leq 2 \quad [1]$$

$$Wc/(Wa+Wb+Wc) \leq 0.5 \quad [2]$$

[式中、 W_a 、 W_b および W_c は重合体組成物を構成する付加重合系ブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)および軟化剤(c)の各成分の含有量(質量)を示す。]

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の重合体組成物において使用する付加重合系ブロック共重合体(a)は、構造単位(I)を少なくとも1質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロックAを1個以上と、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックBを1個以上有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の、重量平均分子量が30000~200000の付加重合系ブロック共重合体である。

構造単位(I)を構成する炭素数1~8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレンとしては、例えばアルキル基の炭素数が1~8である、o-アルキルスチレン、m-アルキルスチレン、p-アルキルスチレン、2,4-ジアルキルスチレン、3,5-ジアルキルスチレン、2,4,6-トリアルキルスチレン、前記したアルキルスチレン類におけるアルキル基の水素原子の1個または2個以上がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキルスチレン類などを挙げることができる。より具体的には、構造単位(I)を構成するアルキルスチレンとしては、例えばo-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジエチルスチレン、3,5-ジエチルスチレン、2,4,6-トリエチルスチレン、o-プロピルスチレン、m-プロピルスチレン、p-プロピルスチレン、2,4-ジプロピルスチレン、3,5-ジプロピルスチレン、2,4,6-トリプロピルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、2,4-ビス(クロロメチル)スチレン、3,5-ビス(クロロメチル)スチレン、2,4,6-トリ(クロロメチル)スチレン、o-ジクロロメチルスチレン、m-ジクロロメ

チルスチレン、*p*-ジクロロメチルスチレンなどを挙げることができる。

重合体ブロックAは、構造単位(I)として前記したアルキルスチレンおよびハロゲン化アルキルスチレンのうちの1種または2種以上からなる単位を有することができる。そのうちでも、構造単位(I)として、*p*-メチルスチレンに基づく構造単位が好ましい。

重合体ブロックAにおける構造単位(I)の割合は、付加重合系ブロック共重合体(a)を構成する重合体ブロックAの質量〔付加重合系ブロック共重合体(a)が2個以上の重合体ブロックAを有する場合はその合計質量〕に対し1質量%以上であり、30質量%以上であるのが好ましく、50質量%以上であるのがより好ましく、さらにすべての単位が構造単位(I)からなっているのもよい。構造単位(I)の割合が1質量%未満であると、アクリル系樹脂(b)との十分な親和性が発現しない。重合体ブロックAにおける構造単位(I)とそれ以外の芳香族ビニル化合物単位との結合形態は、ランダム、ブロック、テーパードなどのいずれの形態であってもよい。

重合体ブロックAを構成する構造単位(I)以外の芳香族ビニル化合物単位としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレンなどからなる単位を挙げることができ、これらの1種または2種以上の単位を有することができる。なかでも、芳香族ビニル化合物単位としてはスチレンに基づく単位が好ましい。

付加重合系ブロック共重合体(a)において、重合体ブロックAは構造単位(I)のみで構成されているのが特に好ましい。但し、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、重合体ブロックAは構造単位(I)および芳香族ビニル化合物以外の不飽和単量体、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、イソプチレン、メタクリル酸メチル、ビニルメチルエーテル、*N*-ビニルカルバゾール、 β -ピネン、8,9-*p*-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどに由来する構造単位の1種または2種以上を少量、好ましくは重合体ブロックAの質量に対する割合として10質量%以下の範囲で有していてもよい。

付加重合系ブロック共重合体(a)における重合体ブロックAの含有量は、重合体組成物から得られる成形体のゴム弾性および柔軟性の観点から、5~45質量%の範囲内であ

ることが好ましく、15～40質量%の範囲内であることがより好ましい。なお、付加重合系ブロック共重合体(a)における重合体ブロックAの含有量は、例えば¹H-NMRスペクトルなどにより求めることができる。

一方、付加重合系ブロック共重合体(a)における共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを構成する共役ジエン化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。重合体ブロックBはこれらの化合物の1種類のみから構成されていてもよいし、2種以上から構成されていてもよく、中でもブタジエン、イソプレン、またはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されているのが好ましい。

重合体ブロックBが共役ジエン化合物から構成される場合において、共役ジエン化合物に由来する構造単位のマクロ構造は特に制限されないが、例えば重合体ブロックBがブタジエンから構成されている場合は、その1,2-結合単位の割合が5～90モル%であることが好ましく、20～70モル%であるのがより好ましい。また、重合体ブロックBがイソプレンから構成されているか、またはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されている場合は、その1,2-結合単位および3,4-結合単位の合計が5～80モル%であることが好ましく、10～60モル%であるのがより好ましい。

また、重合体ブロックBが2種以上の共役ジエン化合物(例えばブタジエンとイソプレン)から構成されている場合は、それらの結合形態には特に制限はなく、ランダム、ブロック、テーパーまたはそれらの2種以上の組み合わせからなることができる。

重合体ブロックBは、共役ジエン化合物からなる構造単位とともに、必要に応じて他の重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよい。その場合の他の重合性単量体の割合は、付加重合系ブロック共重合体(a)を構成する重合体ブロックBの質量[付加重合系ブロック共重合体(a)が2個以上の重合体ブロックBを有する場合はその合計質量]に基づいて30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。その場合の他の重合性単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、構造単位(I)を構成する前記したアルキルスチレン(好適にはp-メチルスチレン)などを挙げるることができる。

付加重合系ブロック共重合体(a)は、重合体ブロックAと重合体ブロックBとが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの

2つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらのうちでも、重合体ブロックAと重合体ブロックBの結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロックAをAで、また重合体ブロックBをBで表したときに、A-B-Aで示されるトリブロック共重合体、A-B-A-Bで示されるテトラブロック共重合体、A-B-A-B-Aで示されるペンタブロック共重合体などを挙げることができる。それらのうちでも、トリブロック共重合体（A-B-A）が、付加重合系ブロック共重合体（a）の製造の容易性、柔軟性などの点から好ましく用いられる。

付加重合系ブロック共重合体（a）の重量平均分子量は、30000～200000の範囲である必要があり、より好ましくは50000～150000の範囲である。付加重合系ブロック共重合体（a）の重量平均分子量が30000未満である場合には、重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、力学的特性が低下し、一方、20000を超える場合には重合体組成物の成形加工性および重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性が劣る。

なお、ここでいう重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

付加重合系ブロック共重合体（a）は、本発明の趣旨を損なわない限り、分子鎖中および／または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を1種または2種以上有していてもよい。また、付加重合系ブロック共重合体（a）として、前記した官能基を有する付加重合系ブロック共重合体（a）と官能基を有さない付加重合系ブロック共重合体（a）を混合して使用してもよい。

付加重合系ブロック共重合体（a）は、例えば、次のような公知のアニオン重合法によって製造することができる。すなわち、アルキルリチウム化合物などを開始剤として、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの重合反応に不活性な有機溶媒中で、構造単位（I）を構成するアルキルスチレン、または構造単位（I）を構成するアルキルスチレンと芳香族ビニル化合物の混合物、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物を逐次重合させてブロック共重合体（未水添の付加重合系ブロック共重合体（a）に相当）を形成する。

また、得られた該ブロック共重合体は、必要に応じてさらに水素添加される。かかる水素添加反応は、例えば、上記で得られた該ブロック共重合体をシクロヘキサンなどの飽和炭化水素溶媒中で、ラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属をカーボン、

アルミナ、珪藻土等の担体に担持させた不均一触媒；コバルト、ニッケルなどの第9族または第10族の金属からなる有機金属化合物とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物等の組み合わせからなるチーグラ系触媒；チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス（シクロペンタジエニル）化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムなどからなる有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などの水素添加触媒の存在下で、通常、反応温度として20～100℃の範囲で、水素圧力0.1～10MPaの範囲の条件下で行うことができ、該ブロック共重合体の水素添加物（水素添加された付加重合系ブロック共重合体（a）に相当）を得ることができる。水素添加率は、本発明の重合体組成物に要求される物性に応じて適宜調整することができるが、耐熱性、耐候性および耐オゾン性を重視する場合、かかるブロック共重合体を構成する重合体ブロックBの共役ジエン化合物単位に基づく炭素－炭素二重結合の70%以上が水素添加されていることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、95%以上が水素添加されていることが更に好ましい。

なお、重合体ブロックBの共役ジエン化合物単位に基づく炭素－炭素二重結合の水素添加率は、ヨウ素価滴定、赤外分光光度計、核磁気共鳴などの測定手段により水素添加反応前後における重合体ブロックB中の炭素－炭素二重結合の量を測定し、その測定値から算出することができる。

本発明の重合体組成物において使用するアクリル系樹脂（b）は、メタクリル酸メチルの単独重合体、またはメタクリル酸メチルを主成分として他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体である。他の共重合性を有する単量体としては、例えばアクリル酸またはその金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸s-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸またはその金属塩；メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸s-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸エステル；酢酸ビニル；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；無水マレイン酸、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物などが挙げられる。これらをメタク

リル酸メチルと共重合させる場合は、1種類を単独で使用してもよいし、2種以上の化合物を併用して共重合させてもよい。メタクリル酸メチルと他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体においては、他の共重合性を有する単量体の比率はアクリル系樹脂の持つ性質を大きく変化させない比率であることが好ましく、30質量%以下であるのが好ましく、25質量%以下であるのがより好ましい。

アクリル系樹脂(b)は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの一般の重合手法によって製造が可能であり、その製造方法には特に制限はない。また、本発明では、アクリル系樹脂(b)として公知のものを特に制限なく用いることもできる。例えば、三菱レイヨン(株)製の「アクリペット(ACRYPET)」(商品名)、旭化成(株)製の「デルペット(DELPET)」(商品名)、住友化学工業(株)製の「スミペックス(SUMIPEX)」(商品名)、(株)クラレ製の「パラペット(PARAPET)」(商品名)などを挙げることができる。

本発明の重合体組成物において必要に応じて使用する軟化剤(c)としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系などの炭化水素系油；流動パラフィン；落花生油、ロジンなどの植物油；リン酸エステル；低分子量ポリエチレングリコール；低分子量ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合オリゴマー、液状ポリブテン、液状ポリイソブレンまたはその水素添加物、液状ポリブタジエンまたはその水素添加物などの炭化水素系合成油などの公知の軟化剤を用いることができる。これらは1種類を単独で、または2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、本発明においては、軟化剤(c)としてパラフィン系の炭化水素系油やエチレン- α -オレフィン共重合オリゴマーなどの炭化水素系合成油が好適に使用される。

本発明の重合体組成物では、付加重合系ブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)および軟化剤(c)は、重合体組成物を構成する付加重合系ブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)、軟化剤(c)各成分の含有量(質量)をそれぞれ W_a 、 W_b 、 W_c とすると、下記式〔1〕および式〔2〕を満足する配合比(質量比)で含有することが必要である。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad [1]$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad [2]$$

W_b / W_a の値、すなわち重合体組成物における付加重合系ブロック共重合体(a)に

対するアクリル系樹脂 (b) の含有量の比 (質量比) が 0.05 未満であると、重合体組成物およびそれからなる成形体の耐摩耗性や耐傷つき性などが不十分になり、一方、2 を超えると重合体組成物およびそれからなる成形体の柔軟性、ゴム弾性、力学的特性などが不良になる。 W_b / W_a の値のより好ましい範囲は 0.1 ~ 1.6 である。

また、 $W_c / (W_a + W_b + W_c)$ の値、すなわち付加重合系ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の合計含有量に対する軟化剤 (c) の含有量の比 (質量比) が 0.5 を超えると、重合体組成物およびそれからなる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、力学的特性などが不良となる。

本発明の重合体組成物では、付加重合系ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) が前記した式 [1] および式 [2] を満足する量で含有することにより、相構造 (モルフォロジー) において、付加重合系ブロック共重合体 (a) が連続相 (マトリックス) を形成し、その中に、アクリル系樹脂 (b) が分散した海島構造を有することが特徴である。かかる重合体組成物は、付加重合系ブロック共重合体 (a) がマトリックスを形成することによって、柔軟性と高度なゴム弾性が発揮される。また、付加重合系ブロック共重合体 (a) のマトリックス中に、優れた透明性と耐傷付き性、耐摩耗性とを併せ持つアクリル系樹脂 (b) が分散粒子相として存在することによって、付加重合系ブロック共重合体 (a) の柔軟性と高度なゴム弾性を保持しながら、成形加工性、透明性、そして耐傷付き性と耐摩耗性が付加重合系ブロック共重合体 (a) 単独の場合に比べて格段に向上する。

本発明の重合体組成物において、付加重合系ブロック共重合体 (a) がマトリックスを構成し、アクリル系樹脂 (b) が分散粒子相を構成していることは、例えば、透過電子顕微鏡で観察して確認することができる。

すなわち、例えば射出成形により厚さ 2 mm の重合体組成物のシート状物を成形し、それを凍結条件下でマイクロームにより切断して、切片をルテニウム酸で染色した後、破断面を透過電子顕微鏡で観察することによって、付加重合系ブロック共重合体 (a) がマトリックスを構成しアクリル系樹脂 (b) が分散粒子相を構成していることを確認できる。また、アクリル系樹脂 (b) の平均分散粒子径は、顕微鏡写真で観察することができる分散粒子の長径をものさしで計測し、その長さを顕微鏡写真撮影倍率で割った値の 100 個の平均値をとることにより求めることができる。

本発明の重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、上記の付加重合系ブロック共重合体（a）やアクリル系樹脂（b）とは異なる熱可塑性重合体や、ゴム補強剤または充填剤をさらに含有していてもよい。

他の熱可塑性重合体としては、例えば、各種ポリエチレン、各種ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体やエチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ポリ（ α -メチルスチレン）、ポリ（p-メチルスチレン）、スチレン-アクリロニトリル共重合体などのスチレン系樹脂；付加重合系ブロック共重合体（a）とは異なる、スチレンからなるブロックをハードセグメントとするスチレン系ブロック共重合体；ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、熱可塑性ポリオレフィンエラストマー、架橋型の熱可塑性ポリオレフィンエラストマーなどを挙げることができる。これらは1種を単独で、また2種以上を併用してもよい。他の熱可塑性重合体を含有させる場合、その含有量は重合体組成物に対して10質量%以下であるのが好ましい。

一方、ゴム補強剤または充填剤としては、例えばカーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、珪藻土などの無機充填剤；ゴム粉末、木粉などの有機充填剤などを挙げることができる。これらは1種を単独で、また2種以上を併用してもよい。ゴム補強剤または充填剤を含有させる場合、その含有量は重合体組成物に対して30質量%以下であるのが好ましい。

また、本発明の重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、顔料、架橋剤などをさらに含有していてもよい。

本発明の重合体組成物は、従来の慣用の方法で得られる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ブラベンダー、オープンロール、ニーダーなどの混練機を使用して、上記した付加重合系ブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）、必要に応じて軟化剤（c）、その他の任意添加成分を所定の割合で混練して本発明の重合体組成物を得る。その際の混練温度としては、一般に160～280℃の範囲が好ましく、190～260℃の範囲がより好ましい。

上記混練に際しては、例えば〔1〕重合体組成物を構成する全ての成分を、混練する前にヘンシェルミキサーやタンブラーのような混合機を用いて予めドライブレンドしておき、一括混練する方法；〔2〕軟化剤（c）を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィー

ダーなどを用いて混練機内に所定量の軟化剤（c）を添加する方法；〔3〕アクリル系樹脂（b）を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィーダーなどを用いて混練機内に所定量のアクリル系樹脂（b）を添加する方法などが挙げられ、いずれの方法を採用してもよい。

本発明の重合体組成物は、例えば、押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、プレス成形、カレンダー成形などの従来公知の方法を用いて、シート、フィルム、チューブ、中空成形体、型成形体、その他の各種成形体に成形することができる。また、二色成形法により他の部材（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系エラストマー、ABS樹脂、ポリアミドなどの高分子材料、金属、木材、布など）と複合化することができる。

本発明の重合体組成物から得られる成形体が特に耐摩耗性に優れることは、具体的には、厚さ2mmのシート状成形体として、JIS K 6264に準じて、H-22摩耗輪を用い、1kg荷重、1000回転の条件下で測定したときのテーパー摩耗量が100mm³以下、好ましくは50mm³以下であることから実証される（実施例参照）。かかる条件で測定したテーパー摩耗量が前記した値以下であることにより、本発明の重合体組成物は、使用時における耐久性、使用材料を低減できるという省資源の観点から好ましい材料である。

本発明によれば、良好な成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学的特性、透明性を兼ね備えており、かつポリウレタン系熱可塑性エラストマーやポリエステル系熱可塑性エラストマーに匹敵する耐傷つき性と耐摩耗性を有する重合体組成物を得ることができる。

以下、実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における、重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、透明性、ゴム弾性、柔軟性、力学的特性、並びに重合体組成物の成形加工性の測定または評価は、以下の方法によって行った。

a) 耐傷つき性

実施例1～8および比較例1～7で得られた重合体組成物のシートより、縦5cm×横11cm×厚さ0.2cmの試験片を作製し、該試験片上を、ASTM D2197に従

って、200 g 荷重を加えたクロスカット試験用針状治具で1 cm/秒の速度で引っ掻き、試験片に生じた傷の深さを表面粗さ計で測定し、傷の深さが浅いほど耐傷つき性が優れるとした。

b) 耐摩耗性

実施例1～8および比較例1～7で得られた重合体組成物のシートより、縦11 cm×横11 cm×厚さ0.2 cmの試験片を作製し、該試験片を用いて、JIS K 6264に準じて、H-22 摩耗輪を用い、1 kg 荷重、1000 回転の条件下でテーバー摩耗量を測定した。

c) 透明性

実施例1～8および比較例1～7で得られた重合体組成物のシートより、縦11 cm×横11 cm×厚さ0.2 cmの試験片を作製し、該試験片の可視光線の吸収スペクトルより全光線透過率を求めた。全光線透過率が高いほど透明性に優れる。

d) ゴム弾性

実施例1～8および比較例1～7で得られた重合体組成物のシートからダンベル状1号形の試験片を打ち抜き、JIS K 6262に準じて100%伸長して24時間保持した後、解放して、引張り永久伸び(%)を測定して、ゴム弾性の指標とした。引張り永久伸びが小さいほどゴム弾性が優れている。

e) 柔軟性(硬度)

実施例1～8および比較例1～7で得られた重合体組成物のシートより、縦11 cm×横11 cm×厚さ0.2 cmの試験片を作製し、該試験片を用いて、JIS K 6253に準じて、タイプAデュロメータで硬度を測定して、柔軟性の指標とした。

f) 力学的特性

実施例1～8および比較例1～7で得られた重合体組成物のシートからダンベル状5号形試験片を打ち抜き、JIS K 6251に準じて引張り試験を行い、破断強度および破断伸度を測定して、力学的特性の指標とした。

g) 成形加工性

実施例1～8および比較例1～7で得られたペレット状の重合体組成物を用いて、JIS K 7210に準じて、230℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート(MFR)を測定した。MFRの値が高いほど成形加工性に優れるとした。

また、以下の実施例および比較例で使用了各成分の内容は以下のとおりである。

(a) 付加重合系ブロック共重合体

重合例 1

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン 50 kg、sec-ブチルリチウム (11 質量%、シクロヘキサン溶液) 265 ml を加え、この溶液に p-メチルスチレン 2.25 kg を 30 分かけて加えて 50℃ で 120 分間重合し、次いでテトラヒドロフラン (THF) を 80 g 添加してから、ブタジエン 10.5 kg を 60 分かけて加え、50℃ で 30 分間重合した後、さらに p-メチルスチレン 2.25 kg を 30 分かけて加え、50℃ で 30 分間重合し、ポリ p-メチルスチレン-ポリブタジエン-ポリ p-メチルスチレントリブロック共重合体を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体の重量平均分子量は 76400 であり、¹H-NMR によって測定した p-メチルスチレン含有量は 30 質量%であった。

かかるブロック共重合体を含む反応混合液に、オクチル酸ニッケル (64 質量%、シクロヘキサン溶液) 130 g にトリイソプロピルアルミニウム (20 質量%、シクロヘキサン溶液) 400 g を加えて別途調製した水素添加触媒を添加し、80℃、1 MPa の水素雰囲気下で水素添加反応を行うことで、ポリ p-メチルスチレン-ポリブタジエン-ポリ p-メチルスチレントリブロック共重合体の水素添加物 (以下、これをブロック共重合体 1 と称する) を得た。得られたブロック共重合体 1 の重量平均分子量は 77000 であり、¹H-NMR によって測定した p-メチルスチレン含有量および水素添加率はそれぞれ 29 質量%、97%であった。

重合例 2

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン 50 kg、sec-ブチルリチウム (11 質量%、シクロヘキサン溶液) 265 ml を加え、この溶液に p-メチルスチレンとスチレンの混合液 (p-メチルスチレン/スチレン = 50/50 (質量比)) 2.25 kg を 30 分かけて加えて 50℃ で 120 分間重合し、次いで THF を 80 g 添加してから、ブタジエン 10.5 kg を 60 分かけて加え、50℃ で 30 分間重合した後、さらに p-メチルスチレンとスチレンの混合液 (p-メチルスチレン/スチレン = 50/50 (質量

比) 2.25 kgを30分かけて加え、50℃で30分間重合し、ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)-ポリブタジエン-ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)共重合体を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体の重量平均分子量は76400であり、¹H-NMRによって測定したp-メチルスチレンとスチレンを合わせた含有量は30質量%であった。

かかるブロック共重合体を含む反応混合液に、オクチル酸ニッケル(64質量%、シクロヘキサン溶液)130gにトリイソプロピルアルミニウム(20質量%、シクロヘキサン溶液)400gを加えて別途調製した水素添加触媒を添加し、80℃、1MPaの水素雰囲気下で水素添加反応を行うことで、ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)-ポリブタジエン-ポリ(p-メチルスチレン/スチレン)トリブロック共重合体の水素添加物(以下、これをブロック共重合体2と称する)を得た。得られたブロック共重合体1の重量平均分子量は77000であり、¹H-NMRによって測定したp-メチルスチレンとスチレンを合わせた含有量および水素添加率はそれぞれ29質量%、97%であった。

重合例3

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン50kg、sec-ブチルリチウム(11質量%、シクロヘキサン溶液)265mlを加え、この溶液にスチレン2.25kgを30分かけて加えて50℃で120分間重合し、次いでTHFを80g添加してから、ブタジエン10.5kgを60分かけて加え、50℃で30分間重合した後、さらにスチレン2.25kgを30分かけて加え、50℃で30分間重合し、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体の重量平均分子量は76400であり、スチレン含有量は30質量%であった。

かかるブロック共重合体を含む反応混合液に、オクチル酸ニッケル(64質量%、シクロヘキサン溶液)130gにトリイソプロピルアルミニウム(20質量%、シクロヘキサン溶液)400gを加えて別途調製した水素添加触媒を添加し、80℃、1MPaの水素雰囲気下で水素添加反応を行うことで、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物(以下、これをブロック共重合体3と称する)を得た。得られたブロック共重合体3の重量平均分子量は77000であり、¹H-NMRによって測定したスチレン含有量および水素添加率はそれぞれ29質量%、97%であった。

(b) アクリル系樹脂

重合例 4

還流冷却管を備えた容量 1 0 0 0 m l の三口フラスコに純水 5 0 0 g を仕込み、充分に窒素置換した後、メタクリル酸メチル 4 2 5 g、アクリル酸メチル 5 5 g、ラウリルパーオキサイド 2 . 5 g およびラウリルメルカプタン 4 g の混合液を仕込み、8 0 ℃で 4 時間重合を行い、アクリル系樹脂（以下、これをアクリル系樹脂 1 と称する）を得た。得られたアクリル系樹脂 1 の 2 0 ℃、クロロホルム中での固有粘度は 0 . 3 0 1 d l / g であった。

(c) 軟化剤

ダイアナプロセス P W - 3 8 0 （商品名、出光石油化学株式会社製；パラフィン系プロセスオイル）

《実施例 1 ～ 8 》

(1) ブロック共重合体 1、ブロック共重合体 2、アクリル系樹脂 1 および軟化剤を、下記の表 1 に示す配合に従って、ヘンシェルミキサーを使用して予め一括して混合し、二軸押出し機（東芝機械株式会社製、T E M - 3 5 B）に供給して 2 3 0 ℃で混練した後、ストランド状に押出し、切断して、ペレット状の重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物の M F R を上記の方法で測定したところ、下記表 1 に示すとおりであった。

(2) 上記 (1) で得られたペレット状の重合体組成物を使用して、プレス成形（成形温度 2 3 0 ℃、プレス圧力 1 0 M P a、プレス時間 3 分）により厚さ 0 . 2 c m のシートを作製し、上記の方法で耐傷つき性、耐摩耗性、透明性、ゴム弾性、柔軟性、力学的特性を測定したところ、下記の表 1 に示すとおりであった。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
重合体組成物(質量部)								
(a)付加重合系ブロッ ク共重合体								
ブロック共重合体 1	7 0	5 4	4 0	3 6	4 7	4 2	6 5	
ブロック共重合体 2								7 0
(b)アクリル系樹脂								
アクリル系樹脂 1	3 0	3 6	5 5	5 4	4 7	4 3	2 0	3 0
(c)軟化剤								
ダイナブロンSPW-380		1 0	5	1 0	6	1 5	1 5	
Irganox 1010*	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
耐傷つき性(μm)	1.7	2.0	5.4	4.8	2.6	2.3	5.9	3.1
テーパー摩耗量(mm^3)	33	28	39	27	14	16	34	49
全光線透過率(%)	87	82	88	83	82	82	85	84
永久伸び(%)	1.2	1.5	3.8	1.0	6.4	1.8	0.9	1.8
硬度(Type A)	80	70	90	80	74	70	60	81
破断強度(MPa)	27	23	25	20	15	14	26	24
破断伸度(%)	350	280	260	210	240	270	420	320
MFR($\text{g}/10\text{分}$)	1.3	11	5.5	13	9.5	55	49	1.5

* Irganox1010 : ヒンダードフェノール系酸化防止剤
(商品名 : チバ・スペシャリティーケミカルズ社製)

《比較例 1～7》

(1) ブロック共重合体 1、ブロック共重合体 3、アクリル系樹脂 1 および軟化剤を、下記の表 2 に示す配合に従って、ヘンシェルミキサーを使用して予め一括して混合し、二軸押出し機（東芝機械株式会社製、TEM-35B）に供給して 230℃ で混練した後、ストランド状に押出し、切断して、ペレット状の重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物の MFR を上記の方法で測定したところ、下記表 2 に示すとおりであった。

(2) 上記 (1) で得られたペレット状の重合体組成物を使用して、プレス成形（成形温度 230℃、プレス圧力 10 MPa、プレス時間 3 分）により厚さ 0.2 cm のシートを作製し、上記の方法で耐傷つき性、耐摩耗性、透明性、ゴム弾性、柔軟性、力学的特性を測定したところ、下記の表 2 に示すとおりであった。

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
重合体組成物(質量部)							
(a)付加重合系ブロック共重合体							
ブロック共重合体1	30	24	70	27			
ブロック共重合体3					70	47	54
(b)アクリル系樹脂							
アクリル系樹脂1	70	56		18	30	47	36
(c)軟化剤							
ダイナブロンSPW-380		20	30	55		6	10
Irganox 1010	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
耐傷つき性(μm)	16	23	11	22	11	12	12
テーパー摩耗量(mm^3)	230	310	320	>500	410	350	450
全光線透過率(%)	79	82	81	82	83	84	88
永久伸び(%)	破断	6.5	5.0	7.2	4.7	5.0	4.0
硬度(Type A)	97	83	37	10	85	75	70
破断強度(MPa)	4.8	8.3	14	4.5	15	15	13
破断伸度(%)	180	200	650	600	300	210	260
MFR(g/10分)	48	>100	64	>100	0.6	2.8	1.9

* Irganox1010 : ヒンダードフェノール系酸化防止剤
(商品名 : チバ・スペシャリティーケミカルズ社製)

《参考例1》

ポリウレタン系熱可塑性エラストマー(「クラミロンU3190」(商品名、株式会社クラレ製))を単独で用いて、プレス成形(成形温度200℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分)により厚さ0.2cmのシートを作製し、耐傷つき性および耐摩耗性を上記と同様な方法で測定または評価したところ、下記の表3に示すとおりであった。

《参考例2》

ポリエステル系熱可塑性エラストマー(「ハイトレル4057」(商品名、東レ・デュポン株式会社製))を単独で用いて、プレス成形(成形温度200℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分)により厚さ0.2cmのシートを作製し、耐傷つき性および耐摩耗性を上記と同様な方法で測定または評価したところ、下記の表3に示すとおりであった。

表 3

	参考例 1	参考例 2
エラストマー種類	ポリウレタン系熱可塑性エラストマー ¹⁾	ポリエステル系熱可塑性エラストマー ²⁾
耐傷つき性 (μm)	1. 0	5. 8
テーパー-摩耗量 (mm^3)	6	3 3

1) 「クラミロン U 3 1 9 0」(商品名、株式会社クラレ製)

2) 「ハイトレル 4 0 5 7」(商品名、東レ・デュポン株式会社製)

表 1 の結果から、ブロック共重合体 1、ブロック共重合体 2 とアクリル系樹脂 1 の配合比 (質量比) が式 [1] の範囲を満足し、軟化剤の配合比 (質量比) が式 [2] の範囲を満足している実施例 1 ~ 8 の重合体組成物およびそれからなる成形体は、成形加工性、耐傷つき性および耐摩耗性に優れ、しかも透明性、ゴム弾性、柔軟性および力学的特性をバランス良く兼ね備えていることがわかる。

これに対して、比較例 1 の重合体組成物は、ブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比 (質量比) が 2. 3 4 であって式 [1] の範囲を満足していないため、ゴム弾性や柔軟性が乏しく、しかも、耐傷つき性、耐摩耗性および力学的特性が劣っている。

比較例 2 の重合体組成物は軟化剤を式 [2] の範囲で含有するが、ブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比 (質量比) が比較例 1 と同じ 2. 3 4 であって式 [1] の範囲を満足していないため、耐傷つき性、耐摩耗性および力学的特性が劣っている。

比較例 3 の重合体組成物はブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比 (質量比) が 0 であるため、耐傷つき性および耐摩耗性が劣っている。

比較例 4 の重合体組成物は軟化剤の配合比 (質量比) が式 [2] の範囲を満足していないことにより、耐傷つき性、耐摩耗性および力学的特性が劣っている。

比較例 5 ~ 7 の重合体組成物は、ブロック共重合体 3 を構成する重合体ブロック A がポリスチレンのため、ブロック共重合体 3 とアクリル系樹脂 1 の配合比 (質量比) が式 [1] の範囲を満足し、かつ軟化剤の配合比 (質量比) が式 [2] の範囲を満足していても、耐傷つき性、耐摩耗性および力学的特性が劣っている。

産業上の利用可能性

本発明の重合体組成物は、成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学的特性、透明性などの諸特性に加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れている。そして、それらの特性を活かして、例えばバンパー、サイドモール、ウェザーストリップ、マットガード、エンブレム、レザーシート、フロアーマット、アームレスト、エアバッグカバー、ステアリングホイール被覆、ベルトラインモール、フラッシュマウントなどの自動車用内外装材部品；冷蔵庫用ガスケット、洗濯機ホース、掃除機バンパー、携帯電話保護フィルム、防水ボディーなどの家電部品；コピー機紙送りローラー、巻き取りローラーなどの事務機部品；ソファやチェアシートなどの家具；スイッチカバー、キャスター、ストッパー、足ゴムなどの部品；履物；被覆鋼板、被覆合板などの建材；水中眼鏡、スノーケル、スキーストックグリップなどのスポーツ用品；シリンジガスケット、ローリングチューブなどの医療用品；コンベアーベルト、電動ベルト、ペレタイザーロールなどの工業資材；おしめ、ハップ剤、包帯などの伸縮部材；文房具、玩具、日用雑貨などの幅広い用途に有効に使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（I）を少なくとも1質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロックAを1個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを1個以上有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の、重量平均分子量が30000～200000の付加重合系ブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）および軟化剤（c）を、下記式〔1〕および〔2〕を満足する配合比（質量比）で含有する重合体組成物。

$$0.05 \leq Wb / Wa \leq 2 \quad [1]$$

$$Wc / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.5 \quad [2]$$

[式中、Wa、WbおよびWcは重合体組成物を構成するブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）および軟化剤（c）の各成分の含有量（質量）を示す。]

2. 厚さ2mmのシート状成形体とし、JIS K 6264に準じて、H-22摩耗輪を用い、1kg荷重、1000回転の条件下で測定したテーバー摩耗量が100mm³以下である、請求の範囲第1項に記載の重合体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/13378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L53/00, 33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L53/00, 33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-157681 A (Kuraray Co., Ltd.), 18 June, 1996 (18.06.96), Full text (Family: none)	1, 2
A	JP 6-329865 A (Kuraray Co., Ltd.), 29 November, 1994 (29.11.94), Full text (Family: none)	1, 2
A	JP 6-279646 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 04 October, 1994 (04.10.94), Full text (Family: none)	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 November, 2003 (12.11.03)	Date of mailing of the international search report 25 November, 2003 (25.11.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/13378

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-511418 A (BASF AG.), 04 November, 1998 (04.11.98), Full text & WO 96/20248 A1 & DE 4446896 A & EP 800554 A	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L53/00, 33/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L53/00, 33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-157681 A (株式会社クラレ) 1996. 06. 18, 全文献 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 6-329865 A (株式会社クラレ) 1994. 11. 29, 全文献 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 6-279646 A (新日鐵株式会社) 1994. 10. 04, 全文献 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 10-511418 A (ヒューエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1998. 11. 04, 全文献 & WO 96/20248 A1 & DE 4446896 A & EP 800554 A	1, 2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 11. 03

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
中島 庸子

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

4 J 8416